

0- 790189

На правах рукописи

Старостина Ирина Алексеевна

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ
И МЕТАЛЛОВ В АДГЕЗИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 2011

**Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»**

Научный консультант

**доктор технических наук, профессор
Стоянов Олег Владиславович**

Официальные оппоненты

**доктор химических наук, профессор
Киреев Вячеслав Васильевич**

**доктор химических наук, профессор
Навроцкий Александр Валентинович**

**доктор химических наук, профессор
Галяметдинов Юрий Геннадьевич**

Ведущая организация

**Институт химической физики РАН
им.Н.Н.Семенова (г.Москва)**

Защита состоится 16. 11 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, Казань, К.Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан "14 окт" 2011 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000687875

**Ученый секретарь
диссертационного совета**

Черезова

Е.Н.Черезова

Актуальность темы Достижение высоких прочностных свойств полимерных материалов в контакте с металлами является важнейшей задачей при конструировании адгезионных соединений. На сегодняшний день наука об адгезии полимеров разносторонне развита и представлена в трудах С.С.Воюцко, Ю.С.Липатова, В.Е.Басина, Л.М.Притыкина, В.В.Арсланова, А.Е.Чалых и др. Тем не менее, на практике вопросы управления адгезионной способностью металл-полимерных систем рассматриваются чаще всего путем оптимизации рецептурно-технологических факторов, что не позволяет решить проблему в целом на научном уровне.

В последнее время особое внимание уделяется кислотно-основным взаимодействиям при изучении их роли в образовании межфазных связей. При этом наилучшее взаимодействие достигается тогда, когда один из соединяемых материалов обладает преимущественно кислотными свойствами, а другой – основными. Развитие и всеобщее признание теории кислотно-основных взаимодействий в адгезионных системах (АС) приобрело в последние годы заметные масштабы. В настоящее время теория находится на стадии формирования, накопления и осмысливания экспериментального материала. К сожалению, единого подхода, который позволял бы проводить оценку потенциально возможного взаимодействия на межфазной границе, прогнозировать и регулировать данное взаимодействие, до сих пор не существует. В работах ван Осса с коллегами, Кинлока, Фоукса приводятся результаты оценки кислотно-основных свойств некоторых полимерных поверхностей, однако экспериментальный материал разрознен, а для композиционных материалов такие данные практически отсутствуют.

Сегодня определение кислотных и основных характеристик твердых «готовых» полимерных поверхностей и различных низкомолекулярных добавок – наполнителей, пластификаторов, промоторов и т.п. является нетривиальной задачей. Большинство существующих методов оценки вышеуказанных свойств ограничены в применении к полимерам. Необходим, прежде всего, обоснованный выбор корректной количественной характеристики кислотно-основных свойств компонентов АС. Дальнейшая систематизация экспериментальных данных должна способствовать выработке научно-обоснованных рекомендаций для получения полимерных материалов с требуемой адгезией. Таким образом, оценка кислотных и основных свойств поверхности полимеров и соотнесение данных свойств с межфазным взаимодействием в адгезионном соединении достаточно актуальны.

Цель работы заключалась в выявлении роли кислотно-основных взаимодействий в осуществлении межфазного контакта на границе раздела полимера и металла, выборе корректных параметров количественной оценки кислотно-основных свойств поверхностей и установлении закономерностей их связи с адгезионной способностью в металл-полимерных системах. Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Анализ адгезионных соединений полимеров с металлами в рамках возможных механизмов адгезии;
2. Апробация и сравнительный анализ методов определения кислотно-основных свойств полимеров; выбор достоверной количественной характеристики указанных свойств в целях прогнозирования и оценки адгезионного взаимодействия.
3. Характеристика кислотно-основных свойств полимеров, модификаторов, металлических субстратов и выявление их связи с составом и структурой полимеров и полимерных композиций;
4. Установление закономерностей связи кислотно-основных свойств с адгезионной способностью в соединениях полимеров с металлами;
5. Систематизация полученных результатов с позиций кислотно-основного подхода.

Научная новизна. Разработаны физико-химические основы управления адгезионной способностью в металл-полимерных системах путем регулирования кислотно-основных характеристик адгезивов и адгереентов.

Установлена связь между кислотно-основными характеристиками полимерного материала и его строением. Показано, что все исследованные полимеры (за исключением нейтральных), обладают в той или иной степени выраженным биполярным характером. Показано, что полимеры, традиционно используемые в качестве монополярных, таковыми не являются.

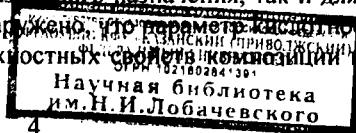
Оценены поверхностные энергетические и кислотно-основные характеристики более ста пятидесяти полимерных объектов: карбоцепных и гетероцепных полимеров, сополимеров и их смесей, а также эпоксидных и каучуковых композиций различного состава, используемых в адгезионных соединениях. Аналогичные характеристики оценены для 16-ти металлических субстратов и некоторых низкомолекулярных модификаторов.

Выявлена важная роль кислотно-основных взаимодействий в присутствии агрессивных сред в адгезионном взаимодействии полиолефиновых, эпоксидных и каучуковых полимерных композиций с металлами.

Найдено, что для ряда систем: модифицированный каучук – сталь и смеси сополимеров этилена – сталь усилие отслаивания возрастает по мере увеличения приведенного параметра кислотности в условиях адгезионного отрыва.

Выявлена общая зависимость адгезионной способности, оцениваемой по стойкости к катодному отслаиванию, от приведенного параметра кислотности для металл-полимерных систем на основе эпоксидных композиций, полиолефинов и каучуков.

Впервые апробация методов смачивания проведена как индивидуально для полимеров и модификаторов различного назначения, так и для полимерных композиций на их основе. Обнаружено, что параметр кислотности (метод Бергер) отражает изменения поверхностных свойств композиций при введе-



ний модификаторов (от 0,25%) и в зависимости от технологических условий формирования покрытий.

С помощью усовершенствованной методики расчета по методу ван Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ) установлены составляющие и параметры СПЭ тестовых жидкостей, дающие непротиворечивые результаты при расчетах кислотных и основных свойств неизвестных поверхностей. Впервые рассчитаны кислотный и основные параметры СПЭ анилина.

Впервые в рамках нелинейной модификации метода ВОЧГ рассчитаны кислотный и основные параметры поликарбоната, бутилкаучука, сополимера этилена с винилацетатом. эпоксидных покрытий в присутствии отвердителей различной природы.

Практическая ценность работы.

Получены экспериментальные данные по термодинамическим и кислотно-основным свойствам около двухсот органических и неорганических поверхностей, имеющих широкое практическое применение. Данные результаты могут быть использованы как справочный материал при прогнозировании адгезионной способности различных систем покрытий.

В целях общности оценки способности компонентов адгезионного соединения к кислотно-основному взаимодействию предложена величина приведенного параметра кислотности, равного абсолютной разности в параметрах кислотности адгезива и адгеренда.

Экспериментально подтверждена возможность прогнозирования адгезионного взаимодействия между адгезивом и адгерендом с учетом приведенного параметра кислотности. На основе выполненных исследований в рамках кислотно-основного подхода разработаны оптимизированные рецептуры эпоксидных, полиолефиновых и каучуковых композиций с наилучшей адгезионной способностью к различным металлам.

Проведено существенное упрощение нелинейной модификации метода ВОЧГ, которое значительно облегчает нахождение корней и получение устойчивого решения для кислотных и основных параметров СПЭ жидкостей и твердых поверхностей.

Получено масштабное экспериментальное подтверждение теоретических основ кислотно-основного подхода для широкого ряда соединений на основе полимерных композиций, применяемых в качестве покрытий и клеев различного назначения.

Осуществлена практическая реализация результатов работы. Предложены оптимизированные рецептуры адгезионных композиций, которые успешно прошли лабораторные испытания на ООО «Новатэк-полимер» (г.Новокуйбышевск), Бугульминском механическом заводе (г.Бугульма), ТЭЦ-3 (г.Казань), ООО «Тургай» (г. Казань).

Автор защищает

1. Роль кислотно-основных взаимодействий в адгезионном взаимодействии в системах полимер-металл;

2. Совокупность экспериментальных данных по термодинамическим и кислотно-основным свойствам поверхностей широкого ряда используемых в промышленности полимеров, полимерных композиционных материалов, модификаторов и металлов.
3. Возможность прогнозирования адгезионной способности в соединениях полимеров с металлами с применением кислотно-основного подхода.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, выборе объектов и физико-химических методов исследования, непосредственном участии в проведении основных экспериментов, систематизации и интерпретации полученных результатов, формулировании научных положений и выводов. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

В результате выполненных исследований автором решена крупная научная проблема по установлению роли межфазных кислотно-основных взаимодействий в металл-полимерных системах, управлению адгезионной способностью полимерных материалов путем подбора компонентов адгезионного соединения с учетом их кислотно-основных характеристик, имеющая важное прикладное значение для разработки адгезионных соединений с улучшенными свойствами.

Автор выражает благодарность профессорам Дебердееву Р.Я., Нефедьеву Е.С., Гарипову Р.М., а также сотрудникам кафедр физики и технологии пластических масс за помощь и внимание при выполнении работы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на Международной конференции "Фундаментальные проблемы науки о полимерах" (Москва, 1997), Международной конференции "Металлоорганические соединения-материалы будущего тысячелетия" (Нижний Новгород, 2000), II Всероссийском Каргинском симпозиуме «Химия и физика полимеров в начале 21 века» (Черноголовка, 2000), II и V Кирпичниковских чтениях "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 2001, 2009), XII Международной конференции «Поверхностные силы. Дерягинские чтения» (Звенигород, 2002), 17-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки» (Казань, 2003), Международной конференции «Олигомеры-2005» (Одесса, 2005 г.), Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2004 - 2008), Всероссийской конференции «Физико-химия процессов переработки полимеров» (Иваново, 2006), V Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2010» (Москва, 2010), научных сессиях КГТУ (1993-2010), а также на других конференциях, семинарах и научных сессиях, проходивших в Ижевске, Нижнекамске, Казани в 1993-2010 гг.

Публикации. По материалам диссертации опубликована 71 работа, в том числе 1 монография, 40 статей (27 в журналах, рекомендованных ВАК), 28 тезисов докладов, 1 методические указания, 1 патент на изобретение. Важнейшие публикации перечислены в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 6-ти глав, выводов, списка литературы и приложений; работа изложена на 314 стр., содержит 80 рисунков, 52 таблицы и библиографию из 304 ссылок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовали:

- 1. Термопласты: полиэтилены высокого (ПЭВД) и низкого (ПЭНД) давления, политетрафторэтилен (ПТФЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), поликарбонат (ПК), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полипропиленкарбонат (ППК), полиметилметакрилат (ПММА), поливинилхлорид (ПВХ), сополимеры этилена и винилацетата (СЭВА) с различным содержанием винилацетатных звеньев: СЭВА-7, СЭВА-14, СЭВА-20, СЭВА-22, СЭВА-28 и СЭВА-29 (цифра – содержание винилацетатных звеньев, %), сополимеры этилена с этилакрилатом и акриловой кислотой (СЭАК), бутилакрилатом (СЭБА), сополимеры этилена с винилацетатом и малеиновым ангидридом (СЭМА) (марки OREVAC), а также их смеси. В качестве модификаторов полиолефиновых покрытий использовали 4,4'-диамино-3,3'-дихлордифенилметан (ДХ), м-фенилендималесинимид (ФДМИ), дифенилолпропан (ДФП), бензидин, пирокатехин, ортофенилендиамин (о-ФДА), полиизоцианат (ПИЦ) и этилсиликат (ЭТС).

- 2. Лаковые и наполненные композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и низкомолекулярного эпоксиуретанового каучука ПЭФ-3А с различными отвердителями: диэтилентриамином (ДЭТА), полиэтиленполиамином (ПЭПА), аминофенолом (АФ-2М), продуктом взаимодействия диэтилентриамина и бутилметакрилата в присутствии катализатора – раствора трехфтористого бора в диэтиленгликоле (ДТБ-2), кремнийсодержащим диамин - производным γ-аминопропил-триэтоксисилана (Кроот), продуктом конденсации формальдегида и фенола с ДЭТА (УП-583), с отверждающими системами (ОС) – смесями ПЭПА (1:1) с N, N'-ди(3-фенокси-2-гидроксипропил)-этилен-диамином (ОС-1), 1,6-N,N'-ди(3-фенокси-2-гидроксипропил)-гексаметилендиамином (ОС-2), N,N'-ди(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-этилендиамином (ОС-3), 1,6-N,N'-ди(3-аллилокси-2-гидроксипропил)-гексаметилендиамином (ОС-4), N-(3-фенокси-2-гидроксипропил)-аминоэтанолом (ОС-5), N-4-(2,3-дигидроксипропил)аминобензойной кислотой (ОС-6), N-4-(3-гидрокси-2-хлорпропил)аминобензойной кислотой (ОС-7), N,N'-ди(3-хлор-2-гидроксипропил)-этилендиамином (ОС-8), аминобензиланилином (ОС-9)), отвердителями на основе кислот Льюиса и три(галоген)алкилфосфатов, а также коммерческие порошковые оксидные краски: EUROKOTE - 714.41, EX- 4413F102, PE-507191, Scotchcote-226N.

3. Каучуки: бутилкаучук (БК), хлорбутилкаучук (ХБК), бутадиеновый (СКБ), бутадиеновый стереорегулярный (СКД), этиленпропиленовый

тройной (СКЭПТ), изопреновый стереорегулярный (СКИ), бутадиенстирольный (СКС-30).

4. Адгезионные композиции – грунтовки для липких лент на основе модифицированных БК и ХБК. В качестве вулканизующих агентов использовали: диэтилдитиокарбамат цинка (ЭТКЦ), п-динитрозобензол (ПДНБ), п-хинондиоксим (ПХДО), белила цинковые. В качестве наполнителя был использован тальк. В качестве модификаторов использовали: ПИЦ, олигомер 2,2,4-триметил-1,2-дигидро-хиолин (Ацетонанил), нефтеполимерные смолы (НПС) марок Эскорец 1102, 1302, 1310, 1401, М5, химвласт, пиропласт 2, стеарат кобальта, диоксид марганца.

5. Модельные резиновые смеси на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3, вулканизованные смесью полимерной серы марки Сгустек ОТ-33 и Сульфенамида М. В качестве модифицирующих кобальтсодержащих добавок использовали Монобонд 680С (Со-В-ацилат), нафтенат кобальта марки Луч 10 и стеарат кобальта в различных вариантах рецептур.

- В качестве металлических подложек использовали титан, латунь марок Л62 и Л90, медь, стали марок Ст-3, Ст-10, Ст-20, ЭИ696, Г-65 и Я1Т, желье ЧЖ-1, алюминий и дюралюминий марок Д16, Д16Т, Д16АТВ и Д16АМ.

Образцы эпоксидных композиций и покрытий на их основе получали по обычным методикам, принятым в лакокрасочной технологии. Образцы покрытий на основе коммерческих порошковых красок получали, используя стандартные рекомендуемые температурно-временные режимы термообработки. Образцы полиолефиновых композиций и покрытий получали как смешением компонентов в расплаве (СЭВА + ПИЦ), так и механическим смешением (порошковые ПЭВД, ПЭНД + ДХ, ФДМИ, ДФП) с последующим плакированием, прессованием (СЭВА) или формированием методами порошковой технологии (полиэтилены) при различных температурно-временных условиях.

Образцы покрытий на основе синтетических каучуков получали методом полива из раствора в органических растворителях на стеклянные и металлические подложки.

Свободную поверхностную энергию (СПЭ) и ее составляющие оценивали посредством измерения углов смачивания поверхностей образцов тестовыми жидкостями. В качестве таковых использовали, воду, диметилформамид, глицерин, формамид, анилин, диметилсульфоксид, насыщенные водные растворы фенола и карбоната калия, α -бромнафталин, метилениодид, этиленгликоль.

Поверхность металлов на шероховатость исследовали на профилографе Профилометре модели 201, а также методом сканирующей электронной микроскопии с микрозондовым рентгено-спектральным анализом.

Микрофотографии образцов были сделаны с помощью сканирующего зондового микроскопа *Multi Mode V* фирмы Veeco (США).

Спектры ЯМР ^1H снимали на приборе Tesla BS – 567A с рабочей частотой 100 МГц. В качестве растворителя и эталонного вещества применялся *d*-ацетон. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord 75 IR» и Фурье-спектрофотометре «Spectrum BXII» фирмы Perkin Elmer.

Количественный эмиссионный спектральный анализ проводили на дифракционном рентгеновском спектрографе ДФС-458.

Усилие отслаивания и физико-механические характеристики оценивали по стандартным методикам.

Об адгезионной способности покрытия к металлу судили по диаметру дефекта при катодном отслаивании в среде 0,1-нормального раствора хлористого натрия. Испытания проводили при комнатной температуре в течение 50 часов для эпоксидных покрытий и 8 часов для полиолефиновых при напряжении 6 В и начальном дефекте диаметром 5 мм.

Квантово-химический анализ полимеров проводился методом B3LYP/6-31G(d, p) теории функционала плотности.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Материалы 1-ой главы посвящены анализу физических и химических процессов, происходящих при формировании и эксплуатации АС, оценке роли различных факторов в данных процессах и анализу возможностей корректно оценивать адгезионное взаимодействие. В целях систематизации материала было исследовано порядка двухсот АС различного состава и преимущественно защитного назначения, работающих в условиях агрессивных сред, повышенных температур, влажности и т.п.

При оценке вклада механических факторов в адгезионное взаимодействие необходимо отметить, что роль шероховатостей заметна при специальной обработке металла с целью создания слоя с заданным рельефом (травление, дробе- и пескоструйная обработки и т.д.). В настоящем исследовании в процессе стандартной обработки - шлифования металлических субстратов, согласно исследованиям на сканирующем зондовом микроскопе, образуются шероховатости лишь в микромасштабе. Согласно современным исследованиям Э.Кинлока с колл. считается, что между микрошероховатостью субстратов и долговечностью их адгезионных соединений имеется лишь весьма слабая корреляция. Нами обнаружено, что эпоксидные Пк одинакового состава, нанесенные на сталь различных классов чистоты (7, 8 и 10) обнаруживают одинаковую стойкость к отслаиванию в условиях катодной поляризации. Аналогичные результаты получены для полиолефиновых Пк на основе СЭВА. Обнаружено также, что металлические субстраты, обладающие более развитым микрорельефом (дюралюминий и медь), не обеспечивают лучшего адгезионного взаимодействия с эпоксидными Пк идентичного состава, чем металлы с менее развитым рельефом (сталь и латунь) (см. табл.1).

Таблица 1- Результаты катодного отслаивания АС от металлов.

АС	Пк – Ст-3	Пк – Л-62	Пк–медь	Пк – Д 16 АМ
Размер шероховатостей, мкм	1	1	3 - 4	3
$D_{\text{диф}}$, мкм	5	8	17	17

Таким образом, для АС с заданной шероховатостью механические зацепления не оказывают заметного влияния на межфазное взаимодействие адгезива с субстратом.

При рассмотрении роли диффузионных процессов в обеспечении адгезионного контакта отметим известный факт, что они имеют значение только для систем полимер-полимер.

Электрическая теория адгезии является, с физической точки зрения, составной частью адсорбционной, поскольку суть рассматриваемых явлений сводится к донорно-акцепторным взаимодействиям на межфазной границе. Основатель теории Б.В.Дерягин сравнивает образование на адгезионном контакте двойного электрического слоя с донорно-акцепторной связью двух гигантских молекул.

Исследования, проведенные в последние десятилетия 20-го века в рамках адсорбционной теории адгезии, поставили вопрос о важной роли донорно-акцепторных (кислотно-основных) взаимодействий в формировании адгезионного контакта. Данные взаимодействия в металл-полимерных АС и представляют собой основной предмет настоящего исследования.

Оценка кислотно-основного вклада в адгезионное взаимодействие напрямую связана с термодинамическим описанием процессов, происходящих на межфазной поверхности.

В связи с этим во второй и третьей главах рассмотрена термодинамика поверхностных явлений в АС полимер – металл, обозначены важные термодинамические характеристики адгезионных взаимодействий - СПЭ и термодинамическая работа адгезии W_a , а также произведен сравнительный анализ методов оценки кислотно-основных свойств полимерных поверхностей.

Поскольку W_a определяют, оценивая форму капли жидкости на твердой поверхности при контактном смачивании, была подробно изучена кинетика процесса смачивания и растекания с целью установления равновесного угла смачивания. Коротко рассмотрены основные из проблем, возникающие при измерении углов смачивания, связанные с гистерезисом смачивания (углы натекания и отекания), шероховатостью субстрата и т.п.

Судя по полученным значениям W_a , все полимеры обладают некоторой биполярностью, т.е. имеют на поверхности функциональные группы и кислотного, и основного характера. Однако проведенный анализ величин W_a показывает, что эта характеристика не дает возможности делать однозначные

ыводы о природе поверхности и о тенденциях ее изменения, так как работа адгезии зависит, во-первых, от СПЭ самой тестовой жидкости γ_t и, во-вторых, от неизвестной межфазной энергии γ_{st} , которая очень трудно поддается определению. Полученные данные не дают возможности провести сравнительный анализ исследованных поверхностей на их способность к кислотно-основному взаимодействию, потому что значения W_a для тестовых кислот, в случае одного и того же полимера часто оказываются близкими к значениям W_a для тестовых оснований.

Определение поверхностно-энергетических характеристик - СПЭ и ее дисперсионной γ^d и кислотно-основной γ^{ab} составляющих непосредственно приводит к выбору метода оценки. Поэтому был проведен детальный сравнительный анализ существующих методов оценки кислотно-основных свойств в целях выбора наиболее практичной и информативной методологической характеристики, отвечающей поставленным в работе целям и задачам.

Для всех поверхностей рассчитывались СПЭ и ее составляющие – дисперсионная (графическим методом и с использованием нейтральных тестовых жидкостей) и кислотно-основная (графическим методом). Обнаружено, что моделирование дисперсионных взаимодействий на поверхности с помощью нейтральных жидкостей дает достоверные результаты только для полностью нейтральных поверхностей.

Для ряда модифицированных полимерных материалов в зависимости от содержания модификаторов обнаружено изменение кислотно-основной составляющей: например, для полиэтилена, модифицированного первичными ароматическими аминами (ПАА) – возрастание, для эпоксидных композиций, модифицированных эпоксиуретановым каучуком ПЭФ-3А - снижение. СПЭ и ее компоненты синтетических каучуков практически не испытывают изменений при модификации. Обнаружено, что по величине СПЭ трудно судить о функциональности поверхности. Несмотря на то, что применение графического метода для определения составляющих СПЭ дает вполне достоверные и логичные результаты, для прогнозирования функциональных возможностей того или иного полимера или композиционного материала знание этих составляющих явно недостаточно.

В целях получения достоверной оценки кислотности и основности твердых гладких поверхностей компонентов АС выделены методы смачивания – Бергер и ван Осса-Чодери-Гуда (ВОЧГ), и проведена их апробация. В основе метода Бергер лежит уравнение Оуэнса-Вэнда и традиционный графический метод определения составляющих СПЭ. Искомой оценкой в рамках метода Бергер является параметр кислотности D , представляющий собой различие в значениях γ_s^{ab} исследуемой поверхности s для тестовых оснований Льюиса (анилин и формамид) и кислот (88%-ный раствор фенола в воде и глицерин) с приблизительно одинаковыми значениями составляющих СПЭ:

$$D=2[(\gamma_s^{ab}(\text{анилин}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{формамид}))^{1/2}] - 2[(\gamma_s^{ab}(\text{фенол}))^{1/2} + (\gamma_s^{ab}(\text{глицерин}))^{1/2}].$$

Определенный таким образом, параметр кислотности выражает разницу в смачивании исследуемой поверхности тестовыми основаниями и тестовыми кислотами. Значение $D > 0$ говорит о преимущественной кислотности поверхности, $D < 0$ – о преимущественной основности.

Данные измерений термодинамических и кислотно-основных характеристик поверхностей исследованных полимеров представлены в таблице 2.

Таблица 2- Свободная поверхностная энергия, ее составляющие и параметр кислотности некоторых исследованных поверхностей

№	Образец	γ_s , мДж/м ²	γ_s^d , мДж/м ²	γ_s^{ab} , мДж/м ²	D , (мДж/м ²) ^{1/2}
1	СЭВА-22	36,0	25,1	10,9	-2,6
2	СЭВА-14	40,7	29,4	11,3	-2,3
3	Полистирол	40,65	40,65	0	-1,8
4	ПЭНД	38,7	29,6	9,1	-1,1
5	Полиэтилентерефталат	43,7	35,5	8,2	-0,85
6	ПММА	41,25	38,9	2,35	-0,25
7	Политетрафторэтилен	24,1	23,3	0,8	0,0
8	Полипропилен	34,25	33,25	1,0	0,55
9	СЭАК	34,5	28,9	5,6	1,8
10	СЭБА	33,8	28,1	5,7	3,0
11	ПЭВД	32,9	28,4	4,5	3,1
12	Полипропиленкарбонат	45,2	28,4	16,8	3,3
13	СЭМА	40,4	27,9	12,5	4,1
14	Поликарбонат	39,7	29,1	10,6	7,0
15	ПВХ	42,6	41,2	1,4	1,3
16	БК	24,9	20,6	4,3	-1,5
17	СКЭПТ	25,8	23,5	2,3	1,2
18	СКБ	32,1	30,9	1,2	1,5
19	СКД	34,6	29,7	4,9	2,0
20	СКС-30	33,7	28,9	4,8	2,7
21	СКИ	34,4	28,9	5,5	2,7
22	ХБК	27,9	23,3	4,6	3,6

Как следует из полученных результатов, поверхности многих полимеров и каучуков низкоэнергетические с близкими значениями СПЭ. Так, например СЭМА и СЭВА-14 имеют почти одинаковое значение СПЭ, однако их параметры кислотности различаются. Поверхность СЭВА имеет основной характер ($D < 0$), поскольку в состав винилацетатной группировки входит карбонильная группа, обладающая основными свойствами вследствие большей электроотрицательности атома кислорода по сравнению с углеродом. Значительная величина D для поликарбоната (7,0) очевидно обусловлена присутствием в составе остатков дифенилолпропана, обладающего сильными кислотными свойствами. Значение $D=3,1$ для ПЭВД свидетельствует о незначительной кислотности, которая достигается в процессе термоокисления при прессовании полимера, это говорит о том, что на кислотно-основные свойства в значительной мере влияет способ подготовки поверхности (время и температура формирования).

В основе теории ВОЧГ лежит выражение для термодинамической работы адгезии между жидкостью ℓ и твердым телом s :

$$W_a = \gamma_\ell(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_\ell^d \gamma_s^d)^{1/2} + 2(\gamma_\ell^+ \gamma_s^-)^{1/2} + 2(\gamma_s^+ \gamma_\ell^-)^{1/2}.$$

Оценки кислотности и основности материалов в рамках метода ВОЧГ-кислотный (электроноакцепторный) γ^+ и основной (электронодонорный) γ^- параметры. В методе требуется знание γ_ℓ^d , γ_ℓ^+ и γ_ℓ^- тестовых жидкостей, нахождение которых авторами метода проводилось с использованием т.н. монополярных полимерных поверхностей - поверхностей, обладающих или только кислотным, или только основным характером. В качестве кислотной монополярной поверхности традиционно используют ПВХ, в качестве основной – полиметилметакрилат ПММА. Однако в результате данного допущения оказалось, что многие полимеры обладают чаще всего преобладающим электронодонорным характером, и этот факт упоминается в научной литературе как «основная катастрофа». Кроме того, получаемые подобным образом значения γ^+ и γ^- тестовых жидкостей нередко не соответствуют их химической природе. Все это ставит под сомнение факт монополярности поверхностных свойств ПММА и ПВХ.

Определенные нами параметры кислотности ПММА и ПВХ демонстрируют для первого полимера характер, близкий к кислотному (параметр кислотности для отдельных образцов листового ПММА определяется в пределах от -0,31 до 2,53 (мДж/м²)^{1/2}, для второго – слабый кислотный (параметр кислотности равен 1,3 мДж/м²)^{1/2}.

Проведенная ИК-спектроскопия образцов полимеров подтверждает сложный и неоднозначный состав ПММА и ПВХ. В спектрах ПММА (на просвет и МНПВО) в области колебаний группы С=О кроме основной частоты 1740-1725 см⁻¹, вызванной поглощением карбонильной группы сложноэфирной группировки наблюдается квинтет полос, обусловленный высокой чувствительностью карбонильного поглощения к изменению ближайшего окружения. Так, полоса $\nu=1670-1650$ см⁻¹ может быть связана с валентными

колебаниями сопряженной карбонильной группы, а слабая по интенсивности полоса 1580 см^{-1} говорит о незначительном присутствии двойных связей в углеродной цепи (обусловленных дефектами структуры и деструкционными процессами). Поэтому нельзя исключить существование на поверхности различных функциональных групп – альдегидных, кетонных, а также карбоксильных (имеющих кислый характер). Все это говорит о том, что поверхность ПММА неоднозначно соответствует его химической формуле и вряд ли можно говорить о ней, как о монополярной. К тому же количественный эмиссионный анализ с применением дифракционной спектроскопии в рентгеновских лучах образца ПММА, синтезированного нами в лабораторных условиях, показал, что в полимере содержится немалое количество атомов металлов, достаточное для того, чтобы полимер наряду с основными проявлял также и кислотные свойства (Al-110, Ca-700, Cu-1.2, Fe-70, Mn-18, Pb-1.1 мг/кг).

В спектре ПВХ обнаруживается широкая полоса в области 3410 см^{-1} , возможно, обусловленная водородными связями. В отсутствие пластификатора получение чистой и гладкой поверхности ПВХ сопряжено с существенными трудностями. Процесс формирования пленки обычно проводится отливкой из раствора полимера в тетрагидрофуране. Последний подвержен окислению содержащимся в воздухе кислородом, присутствие кислорода и водяного пара модифицирует макроскопическую структуру пленки, механизм образования которой описан в литературе. Таким образом, определяемая в спектре полоса 3410 см^{-1} может быть обусловлена водородными связями между «кислым» водородом полимера и гидроксильным кислородом захваченного водяного пара. Описанные процессы никоим образом не дают оснований считать поверхность ПВХ монополярной кислотой.

Дополнительно нами был проведён квантово-химический анализ ПВХ и ПММА методом B3LYP/6-31G(D) теории функционала плотности. Анализ показал, что в макромолекуле ПВХ действительно есть достаточно сильные электрофильные центры (электронная плотность на атоме водорода у α -углеродного атома $\delta_H = 0,178$), что подтверждает преимущественно кислотную природу данного полимера. Однако наряду с этим в ПВХ присутствуют также атомы хлора с электронной плотностью ($\delta_{Cl} = -0,065$). Хотя сам по себе атом хлора является слабым нуклеофильным центром, но способен проявлять основные свойства в присутствии сильной кислоты. В ПММА в свою очередь есть подвижные атомы водорода. Некоторые из них при соответствующем расположении полимерной цепи могут участвовать в образовании внутримолекулярной водородной связи (а в массе полимера – и в межмолекулярной).

Таким образом, показана несостоятельность использования указанных полимерных поверхностей в качестве монополярных.

Для нахождения кислотного и основного параметров СПЭ полимеров нами была использована модификация метода ВОЧГ, предложенная Д.Вольпе посредством решения нелинейной системы $(\ell^+ s + s\ell)$ уравнений:

$$\gamma_{\ell,i} = \gamma_{\ell,i}^d + 2\sqrt{\gamma_{\ell,i}^+ \cdot \gamma_{\ell,i}^-}, \forall i = 1, 2, \dots, \ell$$

$$\gamma_{s,j} = \gamma_{s,j}^d + 2\sqrt{\gamma_{s,j}^+ \cdot \gamma_{s,j}^-}, \forall j = 1, 2, \dots, s$$

$$\gamma_{\ell,i}(1 + \cos \theta_{i,j}) = 2(\sqrt{\gamma_{\ell,i}^d \cdot \gamma_{s,j}^d} + \sqrt{\gamma_{\ell,i}^+ \cdot \gamma_{s,j}^-} + \sqrt{\gamma_{\ell,i}^- \cdot \gamma_{s,j}^+}), \forall i, j$$

Система решается при достаточном числе жидкостей и твердых поверхностей (в работе были использованы полимеры – СЭВА- 14, ПТФЭ, ПММА и ПЭТФ).

Нами было проведено упрощение системы путем сокращения числа неизвестных за счет дисперсионных составляющих СПЭ жидкостей и полимеров γ^d , взятых из надежных литературных источников. В результате последующего решения оказалось, что существуют диапазоны начальных значений, в которых неизвестные для полимеров имеют устойчивые значения, варьирующие в незначительном интервале около положения равновесия. Кислотный и основной параметры СПЭ полимеров слабо «реагируют» на перемену начальных условий и остаются при этом практически постоянными. При этом получаемые данные соответствуют химической природе изучаемых поверхностей. После многократных решений системы, отличающихся незначительным варьированием начальных условий, определены усредненные значения составляющих и параметров СПЭ полимеров, представленные в таблице 3.

Таблица 3- Значения составляющих СПЭ для полимеров (мДж/м²).

Образец	γ^d	γ^+	γ^-	γ^{ab}	γ
СЭВА 14	30,76	0,06	0,21	0,22	30,98
ПТФЭ	29,84	0,00	0,00	0,00	29,84
ПММА	40,39	0,03	1,47	0,40	40,79
ПЭТФ	39,47	0,00	3,26	0,00	39,47

Результаты, полученные для ПЭТФ, дают основания считать поверхность данного полимера монополярной. Дополнительно проведенные квантово-химические расчеты выявили сильную нуклеофильность карбонильного кислорода ($\delta_O = -0,456$) и кислорода основной цепи ($\delta_O = -0,529$). Имеющиеся электрофильные центры (атомы водорода метиленовой группы, $\delta_H = 0,146$), очевидно, не дают вклада в поверхностную кислотность полимера в силу стерических затруднений. Если теперь рассматривать полимерные поверхности в качестве тестовых, задача существенно упрощается, т.к. в системе появляются уравнения, не зависящие друг от друга. Первоначальная система из 39-ти уравнений распадается на 7 подсистем (поскольку использовалось 7 тестовых жидкостей) по 4 уравнения в каждой, которые содержат по две неизвестных - кислотный и основной параметры для каждой жидкости. Данный случай двумерной оптимизации не представляет серьезных проблем для нахож

Таблица 4 – Параметры СПЭ
тестовых жидкостей (мДж/м²).

Жидкость	γ^+	γ^-
Глицерин	16,38	14
Дийодометан	1,32	0
α -бромнафталин	0,05	0
Формамид	5,25	39,89
Вода	61,45	10,58
ДМСО	1,25	14
Анилин	0,02	43,91

лин, формамид и диметилсульфоксид (ДМСО) согласно их химической природе имеют значительный основной параметр. Получено подтверждение современным научным взглядам, что вода обладает кислотными свойствами (это обусловлено поглощением CO₂ из воздуха). Дисперсионные жидкости (α -бромнафталин и дийодометан), согласно полученным и последним литературным данным, не являются полностью дисперсионными.

В работе была проведена апробация параметров на разнообразных полимерных поверхностях (таблица 5). Отметим близкую к нейтральной при-

Таблица 5 - Значения параметров и составляющих СПЭ для различных полимерных поверхностей (мДж/м²).

Полимер	γ	γ^d	γ^+	γ^-
Поливинилхлорид	39,0	37,75	1,25	0,3
Поликарбонат	40,3	39,0	2,2	0,19
Полистирол	41,2	41,2	0	0,06
Полипропилен	34,16	34,15	0,95	~0
Бутилкаучук	22,3	20,9	0,67	0,7
ЭД-20+ДЭТА	39,05	32,4	7,53	1,47
Полиэтилен	36,46	36,46	0	0,5

роду полистирола, бутилкаучука, полиэтилена, слабокислотную, в порядке возрастания, – полипропилена, полиизинилхлорида и поликарбоната. Поверхность эпоксидного покрытия имеет преимущественно кислый характер за счет большей подвижности гидроксильных групп по сравнению с аминогруппами.

Проведенный анализ позволил для опреде-

нахождения корней и в результате были получены кислотный и основной параметры для СПЭ жидкостей, которые приведены в таблице 4

«Новые» параметры отличаются от имеющихся в литературе, хорошо соответствуют химической природе тестовых жидкостей и дают непротиворечивые результаты при расчете свойств неизвестных поверхностей. Для анилина приводятся впервые. Ани-

оформлении и нелинейная модификация метода пока находится на стадии разработки.

Метод Бергер, благодаря своей доступности, выглядит предпочтительнее. Д дает корректную информацию о кислотно-основных свойствах изучаемой поверхности а, следовательно, и о возможности вступать в кислотно-основное взаимодействие с субстратом. Он позволяет оценить интегральную характеристику кислотности или основности любой твердой поверхности (в том числе готового изделия). Большинство же методов пригодно для оценки свойств индивидуальных веществ в жидком или порошкообразном состоянии.

В четвертой главе изучены возможности направленной модификации кислотно-основных свойств полимерных композиционных материалов и металлов в целях обеспечения высокого адгезионного взаимодействия.

Обнаружено, что параметр кислотности (модель Бергер) дает возможность контролировать влияние модификации, а также технологических режимов и способов формирования полимерных материалов на их кислотно-основные свойства.

Например, для полиэтиленовых Пк обнаруживается возрастание Д при повышении температуры и времени формирования покрытий, что логично объясняется увеличением в данной ситуации степени окисления полиэтилена. Это служит доказательством высокой чувствительности параметра кислотности даже к небольшим изменениям состояния поверхности. Для эпоксидных Пк установлено, что способ отверждения оказывает существенное влияние на кислотность поверхности. Так, отверждение при повышенной температуре снижает параметр кислотности для всех образцов. Это связано, по-видимому, с тем, что при низких температурах реакция отверждения идет медленно и амин, взаимодействуя с влагой воздуха и углекислым газом, образует аммонийную соль, имеющую кислотные свойства.

Для эпоксидных композиций на поверхностных характеристиках существенным образом сказывается природа отвердителя. Полученные данные представлены в таблице 6 для большого числа эпоксидных Пк с различными отвердителями – аминными, аминафенольными, кремнийорганическими, комплексными соединениями на основе кислот Льюиса и три(галоген)алкилфосфатов.

Параметр кислотности для Пк на основе ЭД-20 и ПЭФ-3А со стандартными отвердителями положителен и охватывает диапазон значений от 1,1 до $6,8 \text{ (мДж/м}^2)^{1/2}$, что свидетельствует в пользу кислого характера поверхностей. Наиболее заметного значения Д достигает для ЭД-20 + ДЭТА (6,8), ЭД-20 + УП-583 (6,8) и ЭД-20 + ПЭПА (5,1). Данный факт обусловлен наличием на поверхности отвержденной композиции функциональных групп, которые могут выступать в роли кислотно-основных центров. К таким группам относятся: -ОН-группы, $> \ddot{\text{N}} -$ группы (для композиций на основе ЭД-20) и -ОН-

группы, уретановые, -Ö-группы (для эпоксиуретановых композиций). Перечисленные функциональные группы можно разделить на два типа: имеющие

кислотный характер (-ОН, уретановые) и имеющие основной характер ($>N$ -, -Ö-). У эпоксидного олигомера более подвижными являются ОН-группы, благодаря чему поверхность имеет преимущественно кислый характер. В структуре ПЭФ-3А содержится большее количество основных -Ö-групп. Это отражается на поверхностных свойствах и кислый характер Пк на основе ПЭФ-3А менее выражен.

Таблица 6-Параметры кислотности эпоксидных Пк с различными отвердителями

Образец	$D, (мДж/м^2)^{1/2}$	Образец	$D, (мДж/м^2)^{1/2}$
ЭД-20 + ДЭТА	6,80	ПЭФ-3А + ДЭТА	4,00
ЭД-20 + ДТБ-2	2,00	ПЭФ3А+ПЭПА	3,80
ЭД-20 + АФ-2М	3,40	ПЭФ-3А+АФ-2М	1,10
ЭД-20 + ПЭПА	5,10	1 ¹	4,55
ЭД-20+ ОС 1	-0,70	2	4,3
ЭД-20+ОС 2	-0,60	3	1,3
ЭД-20+ОС 3	-0,50	4	2,85
ЭД-20+ОС 4	0,35	5	2,7
ЭД-20+ОС 5	-1,65	6	4,25
ЭД-20+ОС 6	-0,95	7	4,3
ЭД-20+ОС 7	0,60	8	3,7
ЭД-20+ОС 8	2,60	9	3,4
ЭД-20+ОС 9	2,85	10	2,8
ЭД-20+Кроот-1	-2,30	11	-0,08
ЭД-20+УП-583	6,80	12	3,15

Иная картина наблюдается для поверхностей ЭД-20 + ОС 1-ОС 9 и ЭД-20+Кроот-1. Большинство из них имеют слабоосновной характер, а использование отвердителя Кроот-1 придает поверхности эпоксидного покрытия выраженный основной характер ($D=-2,3(мДж/м^2)^{1/2}$).

В присутствии соединений на основе кислот Льюиса и три(галоген)-алкилфосфатов параметр кислотности D несколько ниже, чем при стандартных отвердителях, однако в основном также принимает положительные значения и изменяется в интервале от -0,08 до 4,55 $(мДж/м^2)^{1/2}$, что подтверждает преимущественно кислый характер поверхности полиэпоксидных Пк с отвердителями нового поколения. Таким образом выбором отвердителя можно

¹ Образцы №№1-12 в качестве отвердителей содержат различные кислоты Льюиса и три(галоген)алкилфосфаты

направленно задавать кислотно-основные свойства эпоксидных Пк в широких пределах.

Влияние изменения состава олигомерной матрицы на кислотно-основные свойства поверхности отвержденных эпоксидных композиций в зависимости от содержания модификатора было изучено на примере системы ЭД-20 – эпоксиуретановый каучук ПЭФ-3А. В качестве отвердителя использовали ПЭПА. Результаты представлены на рис.1. При увеличении содержания каучука параметр кислотности поверхности композиции вначале снижается, достигая минимума при 70% ПЭФ-3А и 30% ЭД-20, а затем опять незначительно возрастает. Подобную зависимость можно объяснить тем, что с изменением соотношения ЭД-20 и ПЭФ-3А при эквивалентном соотношении амина меняется содержание кислотно-основных центров на поверхности. Содержание уретановых групп растет, содержание -ОН-групп снижается, со-

держание $> \dot{N}$ - групп снижается, $-O-$ групп – растет. При 100%-ном содержании эпоксидного олигомера преобладают -ОН-группы и

$> \dot{N}$ -группы и поверхность имеет преимущественно кислый характер за счет большей подвижности ОН-групп (параметр кислотности $D=5,1(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$). Затем, по мере введения ПЭФ-3А, концентрация ОН-групп уменьшается и появляется большее

количество $-O-$ групп, находящихся в составе ПЭФ-3А. Это отражается на поверхностных свойствах и кислый характер поверхности становится менее выраженным. Однако одновременно начинают проявлять себя в качестве кислых центров уретановые группы и при отверждении композиций, содержащих в своем составе большее количество ПЭФ-3А, кислотность снова растет. Была обнаружена также зависимость D от содержания наполнителя (тальк) и пигмента (оксид хрома) в композиции. Так, с увеличением содержания талька кислотность поверхности отвержденной эпоксидной композиции возрастает.

Результаты модификации полиолефинов добавками полифункционального действия представлены в табл.7.

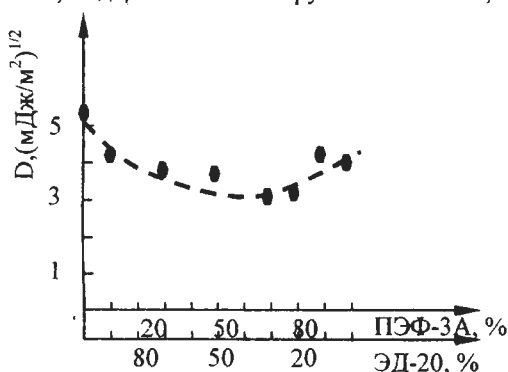


Рис.1- Зависимость параметра кислотности от соотношения ЭД-20 и ПЭФ-3А в композиции

Таблица 7 - Параметры кислотности модифицированных полиэтиленовых поверхностей

№	Поверхность	D, (мДж/м ²) ^{1/2}
1	ПЭНД + 0,5% ДХ	2,21
2	ПЭНД + 1% ДХ	1,98
3	ПЭНД + 2% ДХ	0,62
4	ПЭНД + 5% ДХ	-1,28
5	ПЭВД + 0,25% ФДМИ	6,55
6	ПЭВД + 0,5% ФДМИ	6,45
7	ПЭВД + 1% ФДМИ	7,96
8	ПЭВД + 1,5% ФДМИ	6,52
9	ПЭВД + 4% ФДМИ	7,08
10	ПЭНД + 0,5% о-ФДА	-0,50
11	ПЭНД + 0,5% пирокатехина	7,05
12	ПЭНД + 2% ДФП	7,61

трофильного фрагмента с двойной связью. Последний, благодаря сопряжению атомов азота с фенильным кольцом и акцепторному влиянию внутрициклических карбонильных фрагментов в малеинимидном кольце, является выраженной Льюисовой кислотой. Электронная плотность фрагмента —CH=CH— минимальна, и он, как известно, является сильным акцептором электронов и способен к образованию π -комплексов с металлами. Проведенная ранее спектральная оценка показала, что в сформированном покрытии сохраняется не менее 20% непрореагировавших ненасыщенных фрагментов малеинимида.

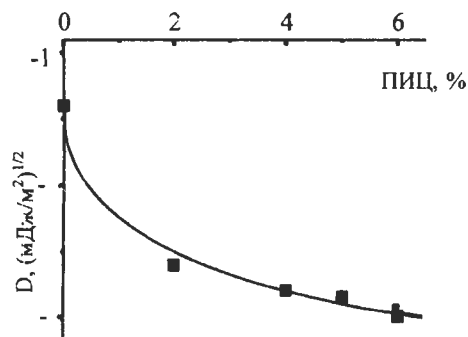


Рис. 2 - Зависимость параметра кислотности Пк на основе СЭВА от содержания ПИЦ.

Можно видеть, что модификаторы, содержащие первичную аминогруппу, снижают D контактной поверхности полиэтиленовых Пк вплоть до отрицательных значений. Другими словами, Пк, модифицированные ПАА (ДХ, о-ФДА), имеют выраженный основной характер. Это логично, поскольку первичные амины являются основаниями. Фенольные соединения, напротив, являясь кислотами, повышают параметр кислотности покрытий.

Повышение кислотности м-фенилендималеинимидом обусловлено наличием элек-

Даже самые малые концентрации модификаторов (0,25-0,5%) вносят заметные изменения в величину D. Таким образом, параметр кислотности является характеристикой, чувствительной даже к самым незначительным изменениям в рецептуре композиций.

Изменение поверхностных свойств было обнаружено для СЭВА, модифицированного ПИЦ (рис.2). Модифицированный

СЭВА обладает более выраженной основностью поверхности по сравнению с чистым сополимером, так как при гидратации модификатора влагой воздуха могут образовываться карбаминные кислоты, которые легко теряют CO_2 с образованием эминов и мочевины, имеющих свойства оснований.

Отметим, что нелинейный метод ВОЧГ также чувствителен к модификации Пк. В качестве примера рассмотрена, в частности, композиция на основе СЭВА-14, модифицированного ЭТС в присутствии оловоорганического катализатора. Оказалось, что дисперсионная и полная СПЭ сзвильеновых Пк практически не «отзываются» на изменение процентного содержания модификатора, лишь с достижением 10%-ного количества и та, и другая величина незначительно уменьшаются. Это легко объяснить миграцией излишнего модификатора к поверхности и снижением своим присутствием величины СПЭ последней. Изменение кислотного параметра происходит в пределах экспериментальной ошибки, в то время как основной параметр имеет максимальное значение при концентрации 5-7% (Рис.3). Можно предположить, что химическое взаимодействие ЭТС с СЭВА эффективно лишь до 5%-ного содержания и основность поверхности усиливается за счет выхода основных силоксановых группировок на поверхность. По мере дальнейшего возрастания содержания модификатора, он выделяется в отдельную фазу.

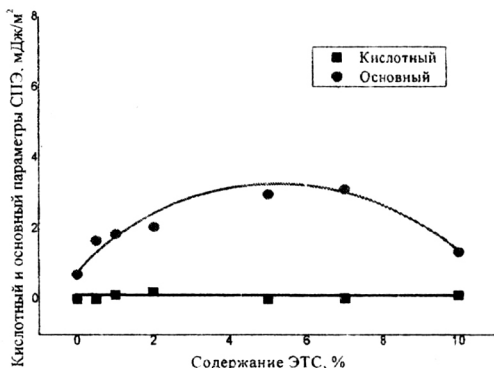


Рис. 3 – Зависимости кислотного и основного параметров Пк на основе СЭВА от содержания ЭТС

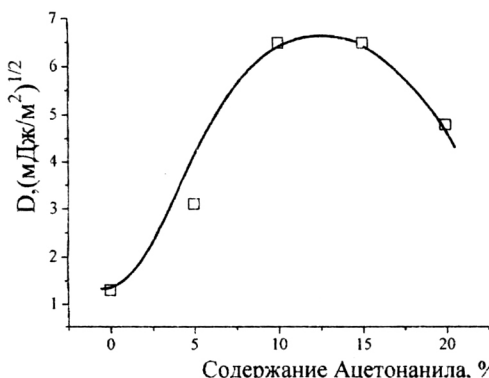


Рис. 4- Зависимость параметра кислотности каучукового праймера от содержания Ацетонанила

Нами исследован ряд хлорбутилкаучуковых Пк с возрастающим содержанием различных модификаторов. Так, было обнаружено возрастание параметра кислотности поверхности каучуковой композиции при увеличении содержания в ней НПС, снижение - при увеличении содержания в ней диоксида марганца и аналогичная тенденция выявлена при увеличении содержания ПХДО. Модификация Ацетонанилом на поверхностных свойствах сказывается неоднозначно – параметр кислотности возрастает вплоть до 12-ти процентного содержания добавки, а затем начинает снижаться (Рис.4).

Изложенный материал доказывает, что существует широкий спектр возможностей влиять на кислотно-основные характеристики полимерных поверхностей вариацией технологических условий формирования, введением модификаторов, изменением соотношения компонентов и т.п. К каждой конкретной системе покрытия для решения адгезионных задач необходим индивидуальный подход. Согласно кислотно-основной теории, это предполагает подбор адгезивов и адгерендов с максимально возможным различием в кислотно-основных характеристиках (параметрах кислотности).

Таблица 8 - Поверхностные характеристики металлов

Металл	γ_s^d , мДж/м ²	γ_s^{ab} , мДж/м ²	γ_{ss} , мДж/м ²	D, (мДж/м ²) ^{1/2}
Титан	25,1	15,4	40,5	0,9
Медь	24,8	7,2	32,0	3,3
Л - 62	23,1	13,3	36,4	4,0
Л - 90	26,1	14,0	40,1	8,4
Я 1Г	24,2	11,3	35,5	2,9
СТ-3	23,2	10,6	33,8	1,7
СТ-10	26,3	8,3	34,6	8,1
СТ-20	22,0	19,3	39,3	5,5
Г - 65	24,5	14,3	38,8	4,55
ЭИ - 696	22,2	19,2	41,4	1,3
Чж - 1	18,5	19,2	37,7	6,5
Алюминий	26,7	15,0	41,7	-1,9
Д - 16	28,5	15,6	44,1	-2,2
Д 16Т	25,5	21,1	46,6	4,2
Д 16АМ	21,0	24,1	45,1	3,2
Д 16АТВ	25,2	19,1	44,3	2,7

Поскольку при формировании покрытий с оптимальными адгезионными свойствами необходимо обладать информацией о кислотно-основных характеристиках металлического субстрата, данные показатели были исследованы применительно к используемым металлическим поверхностям (таблица 8).

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно широком

спектре значений параметров кислотности - от -2,2 (мДж/м²)^{1/2} для дюралюминия, 4,0-8,4(мДж/м²)^{1/2} для латуни и 1,7-8,1 (мДж/м²)^{1/2} для различных сталей. Для выяснения разницы в параметрах кислотности субстратов одной природы (стали) было проведено исследование поверхностей сталей марок Ст-3 и Ст-20 методом сканирующей электронной микроскопии с микрозон-

довым рентгено-спектральным анализом. Обнаружено, что очищенная сталь Ст-20 во временном диапазоне проведения эксперимента не содержала на поверхности оксидов и, поскольку катионы металлов представляют собой кислоты, очевидно, этим и обусловлена высокая кислотность данной марки ($D=5,5$). Напротив, присутствие кислорода на поверхности Ст-3 свидетельствует о том, что имеющиеся на металле оксиды железа имеют преимущественно основную природу, снижая D до $1,7(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$. Тем не менее, почти все значения положительны, что говорит о преимущественно кислом характере металлической поверхности.

В ходе работы было обнаружено, что подготовка поверхности субстрата оказывает воздействие на кислотно-основные свойства металлических подложек. Для Ст-3 было проведено детальное изучение влияния длительного окисления (на воздухе, при комнатной температуре, в течение 2-х месяцев) на кислотно-основные свойства. Сразу после обработки (шлифовка и обезжиривание ацетоном) параметр кислотности поверхности Ст-3 составляет $1,25(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$, на следующий день – $1,7(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$ и далее в течение 2-х недель медленно возрастает до $3,3(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$. В дальнейшем (через 1 мес. и через 2 мес.) величина D не меняется. Таким образом, большой вклад в кислотность поверхности стали вносит образующаяся на ней оксидная пленка.

Известно, что металлы и оксиды металлов принадлежат к высокоэнергетическим поверхностям со значениями СПЭ $\sim 500 \text{ мДж/м}^2$. Наблюдаемые сравнительно невысокие значения можно объяснить существенным влиянием окружающей среды, что особенно это заметно для металлов, покрытых оксидным слоем. Подобные высокоэнергетические поверхности адсорбируют из атмосферы в первую очередь водяной пар и другие примеси, например, органические вещества, значительно понижающие СПЭ субстрата.

Может создаться неверное впечатление, что параметр кислотности не может служить устойчивой характеристикой материала, поскольку слишком подвержен влиянию самых разнообразных факторов. Действительно, при изучении поверхностных свойств, приходится сталкиваться с определенными трудностями. Поверхность изобретена дьяволом – так сказал В.Паули около 100 лет тому назад. И именно поэтому нами была проведена многолетняя исследовательская работа, направленная на то, чтобы не зависеть от этих факторов, а изучить их и использовать в своих целях.

Систематизированный в данной главе материал имеет справочный характер, поскольку содержит данные по кислотности и основности распространенных в адгезионных технологиях полимеров и применяемых в композициях модификаторов.

В пятой главе кислотно-основная теория применена к объяснению ад-

гезионных закономерностей, наблюдаемых при испытании прочности АС на основе изученных материалов. Показано, что кислотно-основные взаимодействия во многом ответственны за образование адгезионных связей, действующих через межфазную границу. Поскольку определяющее значение имеет разность в кислотно-основных свойствах адгезива и адгеренда, для корректной оценки адгезионной способности нами было введено

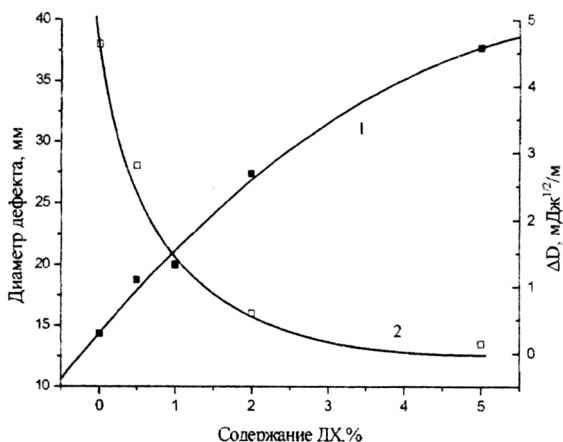


Рис.5- Зависимость ΔD (кривая 1) и диаметра дефекта при катодном отслаивании (кривая 2) от содержания ДХ в ПЭНД

понятие приведенного параметра кислотности

$$\Delta D = |D_{\text{покрытие}} - D_{\text{субстрат}}|$$

Рост ΔD свидетельствует о повышении разницы в функциональностях полимера и субстрата и должен сопровождаться (при прочих равных условиях) усилением кислотно-основного взаимодействия.

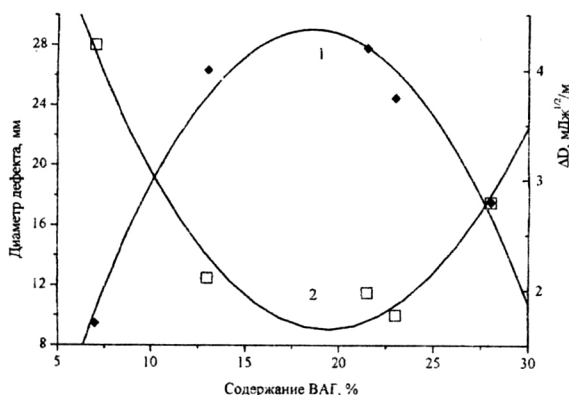


Рис.6-Зависимость ΔD (кривая 1) и диаметра дефекта при катодном отслаивании (кривая 2) от содержания ВАГ в СЭВА

Особого внимания заслуживает тот факт, что изменение кислотно-основных свойств в процессе модификации полимеров происходит одновременно с изменением их адгезионной способности. Это подтверждено для всех исследованных систем (рис.5-8). Адгезионная способность оценивалась методами отслаивания под углом 180° и катодного отслаивания. Отслаивание в

условиях катодной поляризации – метод оценки адгезионной прочности со-

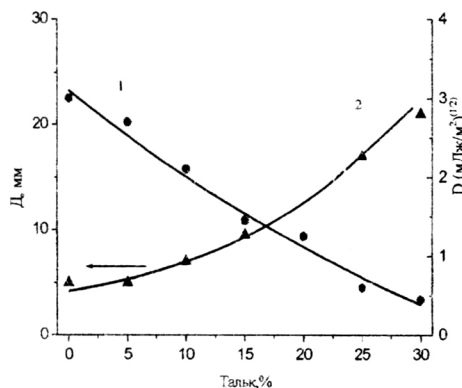


Рис. 7- Зависимость ΔD и диаметра дефекта от содержания наполнителя в эпоксидной композиции

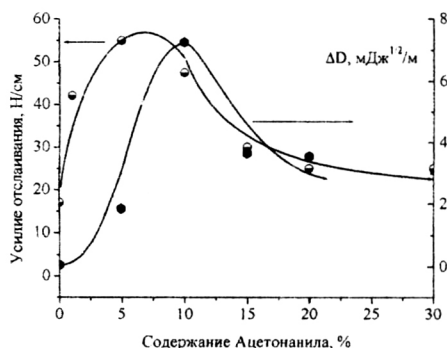


Рис. 8- Зависимость ΔD и усилия отслаивания от содержания ацетонанила в каучуковой композиции

единений, позволяющий свести к минимуму деформационную составляющую, зависящую от механических свойств адгезива.

Обнаружена связь диаметра дефекта при катодном отслаивании (D) всех изученных эпоксидных Пк в соединении с приведенным параметром кислотности ΔD адгезионных пар, которую демонстрирует рисунок 9. По мере увеличения разницы в параметрах кислотности взаимодействие в адгезионном соединении усиливается. Близкие значения D , согласно кислотно-основному подходу, говорят о том, что функциональные группы взаимодействующих поверхностей имеют преимущественно схожую природу — или кислотную, или основную и поэтому не могут образовывать кислотно-основных связей, что в итоге приводит к

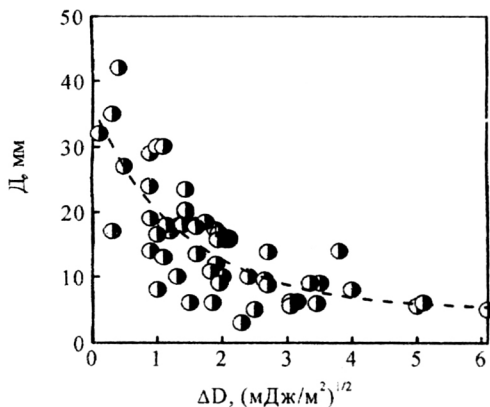


Рис. 9 - Зависимость диаметра дефекта D от приведенного параметра кислотности ΔD адгезионных пар металл - эпоксидное ПК

слабому адгезионному взаимодействию и невысокой стойкости к катодному отслаиванию.

Поскольку состояние поверхности зависит от множества факторов (влажности воздуха, метода обработки, степени окисления (для металлов)), то наличие или отсутствие некоторых из них может привести к небольшому сдвигу D в сторону больших или меньших значений. Так как влияние внешних условий на полимерную и металлическую поверхности неодинаково, то появляющееся изменение ΔD приводит к наблюдаемому разбросу его значений.

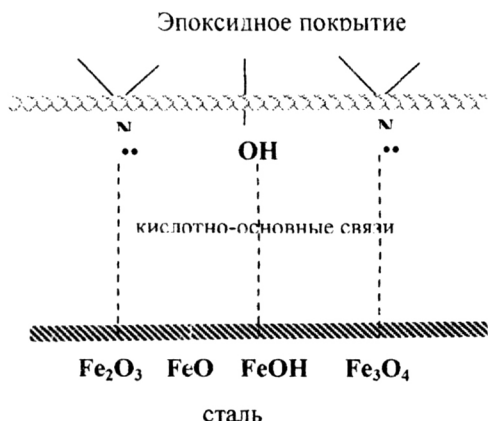


Рис.10 - Модель возможного кислотно-основного взаимодействия на границе эпоксидного покрытия и стали

блюдается связь диаметра дефекта при катодном отслаивании и ΔD (рис.11), аналогичная вышерассмотренной.

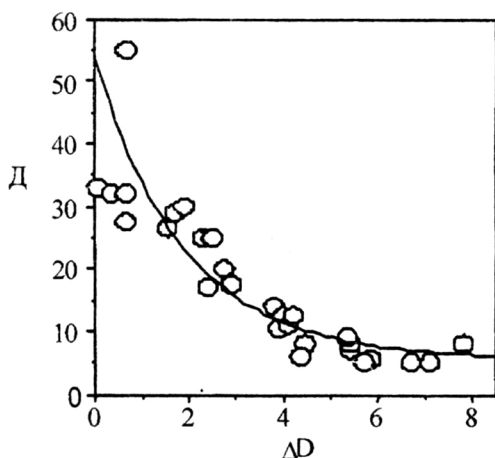


Рис.11- Зависимость диаметра дефекта от ΔD адгезионных пар: полиолефиновое Пк - металл

Демонстрация вероятных кислотно-основных взаимодействий для эпоксидных композиций с отвердителями аминного типа предложена на рис.10.

Интересен тот факт, что для полиолефиновых Пк также наблюдается связь диаметра дефекта при катодном отслаивании и ΔD (рис.11), аналогичная вышерассмотренной.

Экспериментальные данные аппроксимируются экспоненциальной кривой, которая описывается выражением

$$D = D_0 + A \exp(-\beta \Delta D),$$

где параметр D_0 имеет смысл начального дефекта, производимого в Пк перед экспериментом (~5мм). Действительно, диаметр дефекта стремится к нулевому, первоначальному значению D_0 при возрастании разницы в параметрах кислотности Пк и субстрата. При $\Delta D=0$ экспонента становится равна единице и при этом $D = D_0 + A$. Следовательно, величина A имеет смысл максимально возможного диаметра дефекта Пк за вычетом началь-

ного (в рассматриваемом случае при фиксированном времени эксперимента $A \approx 48\text{мм}$). Параметр β обратен такому ΔD , при котором экспонента уменьшается от первоначального значения в $e = 2,72$ раза. Действительно, при $\beta = 1/\Delta D$, $D = D_0 + A/2,72$ и диаметр дефекта в 2,72 раза меньше максимального, т.е. $D \approx 17\text{-}18\text{ мм}$.

Для одного из лучших по прочности АС - ПЭНД, модифицированный ПАА - ЧЖ-1 ($\Delta D=5,8$) - предложен вариант кислотно-основного взаимодействия с участием водородных связей (Рис.12). ПАА образует водородные связи как с кислородсодержащими группами, появляющимися в ходе термоокисления полимера (R_1 и R_2 - углеводородные радикалы), так и с функционально-активными группами субстрата кислого характера.

Для подтверждения роли кислотно-основных взаимодействий в обеспечении прочной связи между полимерным адгезивом и металлом были изучены кислотно-основные свойства латунированного металлокорда и модельных резиновых смесей на основе изопренового каучука, модифицированных различными добавками, меняющими параметр кислотности поверхности резины в широких пределах. В настоящее время проблема адгезии в подобных системах рассматривается, главным образом, с точки зрения рецептурно-технологических факторов, не затрагивая кислотно-основной аспект. Поэтому исследование роли кислотно-основных взаимодействий в резино-металлокордных системах и их влияния на прочность крепления резины к металлокорду представляло большой интерес.

Как и в предыдущих случаях, была выявлена связь между ΔD АС модельная резина - латунь и диаметром дефекта D при катодном отслаивании (рис.13, квадраты). На этом же рисунке приведены данные по катодному отслаиванию каучуковых адгезивов от стали (кружки). Поскольку отслаивание в условиях катодной поляризации позволяет отслаивать покрытие от металла, не деформируя его, то, несмотря на различные физико-механические характеристики образцов, график имеет общий характер.

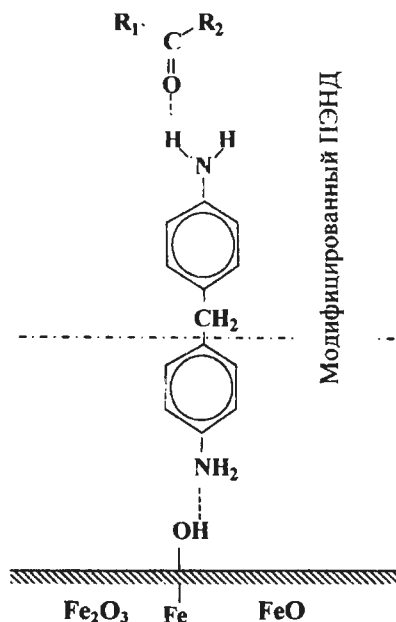


Рис.12.- Возможный механизм образования водородных связей между ПЭНД, модифицированным первичным ароматическим амином и сталью Ст-3

Эмпирическая зависимость (сплошная кривая рис.13) описывается математически идентичным рассмотренному ранее выражением с параметрами $D_0 \approx 5\text{мм}$; $A \approx 66\text{мм}$; $\beta \approx 1/3$:

$$D = 5 + 66\exp(-\Delta D/3)$$

Повышение адгезионных свойств резины реализуется при усилении кислотности поверхности вулканизата. Поскольку сульфидированная в процессе вулканизации резиновой смеси латунь приобретает основную природу ($D = -3,0$), повышение стойкости к отслаиванию в условиях катодной поляризации по мере роста приведенного параметра кислотности является подтверждением важной роли кислотно-основных (донорно-акцепторных) взаимодействий при формировании адгезионных связей в резино-металлокордной системе.

Механизм подобного взаимодействия предполагает образование кислотно-основных связей, в которых функционально-активные группы поверхности резины связываются с основными центрами атомами кислорода или серы металлического субстрата.

Различный временной диапазон эксперимента на стойкость к катодному отслаиванию, а также значительные различия в физико-меха-

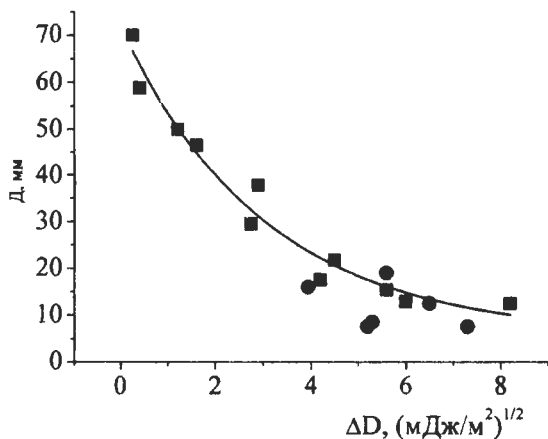


Рис. 13 - Связь приведенного параметра кислотности и диаметра дефекта при катодном отслаивании для АС каучук-металл

нических свойствах эпоксидных, полиолефиновых и резиновых Пк (модуль упругости, уровень остаточных напряжений и т.д.) не позволяют обобщить связь D и ΔD для всех изученных систем. В то же время, аналогичный характер данной связи для материалов различной структуры свидетельствует в пользу универсального характера кислотно-основного подхода.

Адгезионная прочность композиционных материалов для грунтов липких лент на основе ХБК оценивалась при отслаивании под углом 180° . Особого интереса заслуживает то обстоятельство, что одновременно с изменением кислотности поверхности при модификации во всех исследованных нами системах происходит изменение усилия отслаивания модифицированных композиций от стали.

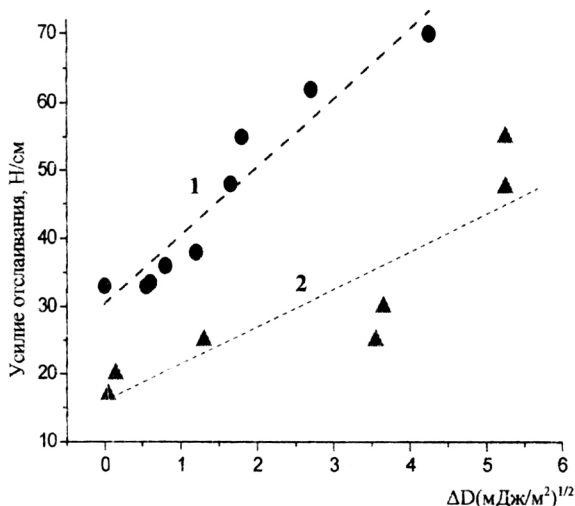


Рис.14 - Обобщенные зависимости усилия отслаивания модифицированных каучуковых композиций от приведенного параметра кислотности. Серия 1(\circ) – вулканизирующий агент – ПХДО, Серия 2(Δ) – вулканизирующий агент – оксид цинка

Доказательством данного утверждения являются зависимости усилия отслаивания каучуковых композиций с различными вулканизирующими агентами от приведенного параметра кислотности ΔD между адгезивом и металлом, представленные на рис.14. В качестве вулканизирующего агента образцов первой серии (кривая 1) использовался ПХДО, в качестве промотора адгезии – диоксид марганца. Для образцов второй серии (кривая 2) в качестве

вулканизирующего агента использовался оксид цинка, в качестве промотора адгезии был выбран Ацетонанил. Все композиции содержали от 25 до 30% НПС и наносились на Ст-3. Использовались субстраты с различной оксидной пленкой и с различными параметрами кислотности.

Рассматриваемые нами композиционные материалы по своим физико-механическим свойствам можно отнести к низкомодульным системам. Известно, что при оценке адгезионной прочности подобных композитов достаточно заметна роль деформационной составляющей. ПХДО является более эффективным вулканизирующим агентом, чем оксид цинка, что приводит к различию физико-механических свойств композиций, а, следовательно, и к различным вкладам деформационной составляющей в адгезионную прочность. Таким образом, при равных ΔD мы наблюдаем различные усилия отслаивания для композитов с различными вулканизирующими системами. Тем не менее, характер зависимостей демонстрирует качественное согласие кислотно-основных и прочностных свойств адгезионных соединений модифицированный каучук – металл, учитывая адгезионный характер разрушения исследуемых образцов.

Усиление адгезионных свойств логично объяснить интенсификацией кислотно-основного взаимодействия с металлической поверхностью. Чем выше ΔD , тем существеннее донорно-акцепторное (кислотно-основное) взаимодействие в адгезионном соединении. Как и для предыдущих систем полимер-металл, для наилучшего по прочностным свойствам АС - ХБК+НПС+Ацетонанил-Ст-3 – предложена модель кислотно-основного взаимодействия на межфазной границе (Рис.15). В результате ингибирования окисления НПС Ацетонанилом на границе композиционного материала с воздухом вероятно образование карбоксильных групп, придающих поверхности выраженный кислотный характер ($D=8,5(\text{мДж/м}^2)^{1/2}$), более сильный, чем в отсутствие антиоксиданта. На границе с металлом, в силу ограниченного доступа кислорода, Ацетонанил связан с НПС и окисленной сталью донорно-акцепторным взаимодействием, что подтверждается проведенными ЯМР-исследованиями.

Разумеется, эта и предложенные ранее модели не рассматривают все возможные контакты в АС согласно различным теориям адгезии – механические, диффузионные и т.д. (в редких случаях - химические), а демонстрируют только кислотно-основные и наиболее вероятные

Настоящим исследованием доказано, что на межфазной границе раздела полимер-металл в присутствии агрессивных сред основную роль в адгезионном взаимодействии играют силы физико-химической природы, а среди них – кислотно-основные взаимодействия. Дополнительно это подтверждается данными по водостойкости модифицированных полиолефинов, которая падает по мере снижения приведенного параметра кислотности.

Доказательством работоспособности кислотно-основного подхода являются нижеперечисленные АС, в которых адгезивы и адгеренды подобраны нами по принципу достижения максимально возможного приведенного пара-

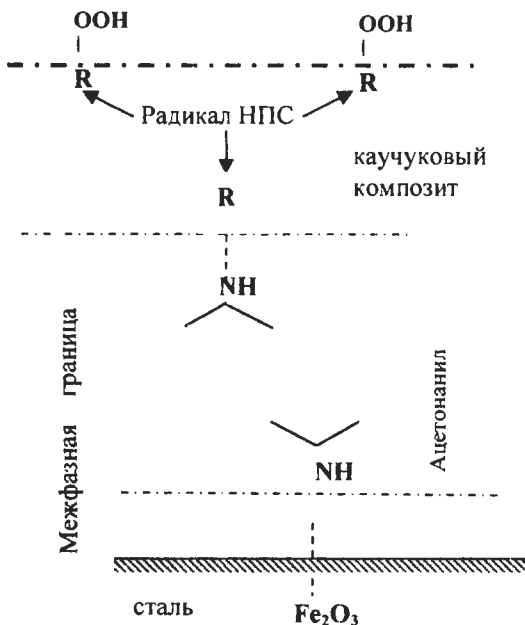


Рис.15- Предполагаемая модель кислотно-основного взаимодействия каучука, модифицированного Ацетонанилом и НПС со сталью Ст-3

метра кислотности. Было выявлено, что данные АС обнаруживают 100%-ную стойкость к катодному отслаиванию (нулевой диаметр дефекта).

Титан (термообработанный) – ПЭВД-168, модифицированный ФДМИ ($\Delta D=6,65$);

Титан (термообработанный) - ПЭНД, модифицированный дифенилолпропаном ($\Delta D=6,3$);

Латунь Л62 - полиэтилен низкого давления, модифицированный ДХ ($\Delta D=7,8$);

Жесть марки ЧЖ-1 - ПЭНД, модифицированный ДХ ($\Delta D=5,8$);

ЭД-20+УП-583 – Ст-3 ($\Delta D=5,1$);

ЭД-20+АФ-2М– сталь Ст-10 ($\Delta D=4,7$);

ЭД-20+ДТБ-2 – сталь Ст-10 ($\Delta D=6,1$);

ХБК+НПС+Ацетонанил – Ст-3($\Delta D=7,25$).

Аналогичным образом можно осуществлять прогнозирование адгезионной способности конкретных соединений. Для этого необходимо знание параметров кислотности соединяемых материалов (можно использовать полученный в исследовании справочный материал). В зависимости от величины ΔD можно делать прогноз потенциально возможного кислотно-основного (а, значит, и адгезионного) взаимодействия до испытаний (тем более что в соответствии с принятыми в промышленности стандартами отслаивание в условиях катодной поляризации – длительный и трудоемкий процесс). Как показали результаты исследования, для достижения высокой стойкости к катодному отслаиванию приведенный параметр кислотности должен составлять более $4,5 \text{ (мДж/м}^2)^{1/2}$. Близкий к нулю ΔD прогнозирует неудовлетворительное кислотно-основное и адгезионное взаимодействие.

Осуществлена практическая реализация результатов работы. На Бугульминском механическом заводе успешно проведены испытания полиолефинового адгезива для двухслойного заводского покрытия стальных труб, рецептура которого оптимизирована с использованием кислотно-основного подхода. На основании выполненных исследований предложены оптимизированные рецептуры адгезионных композиций для трассовой и заводской изоляции стальных трубопроводов и стыковых соединений труб, которые успешно прошли лабораторные испытания на ОАО «Новатэк-полимер» (г.Новокуйбышевск), ООО «Тургай» (г.Казань).

На ТЭЦ-3 (г.Казань) на основании совместных лабораторных испытаний выпущена опытная партия деталей запорной арматуры и трубопроводов с внутренним покрытием на основе ПЭНД, модифицированного ПАА. Даны рекомендации по контролю параметру кислотности металла для достижения максимально возможной адгезионной способности покрытий.

Результаты испытаний подтверждены актами испытаний, представленными в приложении к диссертации.

В 6-й главе представлены объекты и методы исследования.

Таким образом, с помощью полученных данных появилась перспектива корректной оценки параметров и составляющих СПЭ жидкостей, полимеров, а также других твердых гладких поверхностей. Это важно для достижения наилучшего межфазного взаимодействия при подборе компонентов адгезионного соединения, в процессах направленной модификации и выборе режимов формирования.

На сегодняшний день важно уметь правильно определять параметр кислотности для любых твердых гладких поверхностей, влиять на данный параметр в целях усиления адгезионного взаимодействия в соединениях полимер – металл и применять знание этого параметра для прогнозирования межфазного взаимодействия в реальных интересующих системах. Данные задачи с успехом могут быть решены с применением кислотно-основного подхода. Это подтверждается проведенными исследованиями, направленными на решение задачи улучшения адгезионного взаимодействия между контактирующими фазами. Полученные результаты могут быть полезны при конструировании конкретных систем покрытий на металле с использованием каучуков, полиолефинов и полиэпоксидов.

ВЫВОДЫ

1. На основе единого подхода оценены поверхностно-энергетические и кислотно-основные свойства полимеров, модификаторов и металлов и установлена их связь с составом и структурой изучаемых объектов.
2. Показано, что большинство исследованных полимеров (за исключением нейтральных - нативного полиэтилена, политетрафторэтилена и бутилкаучука), обладают биполярным характером. По степени проявления кислотных и основных свойств полимеры могут иметь преимущественно кислотный, преимущественно основной характер, или обладать двойственной природой. Показано, что полимеры, традиционно используемые в качестве монополярных - основной полиметилметакрилат и кислотный поливинилхлорид – таковыми не являются.
3. Установлено изменение кислотно-основных свойств всех исследованных полимеров по мере введения модификаторов различного назначения - промоторов адгезии, антиоксидантов, вулканизирующих агентов и т.д. Установлено изменение кислотно-основных свойств металлических субстратов в зависимости от подготовки образца. Показано, что параметр кислотности является адекватной функцией отклика состава композиций, условий формирования и обработки исследуемых поверхностей.
4. Предложена оценка способности компонентов адгезионного соединения к кислотно-основному взаимодействию – приведенный параметр кислотности, равный абсолютной разности параметров кислотности адгезива и адгеренда.

5. Доказано, что на межфазной границе раздела полимер-металл в присутствии агрессивных сред основную роль в адгезионном взаимодействии играют кислотно-основные взаимодействия. Выявлена зависимость адгезионной способности, оцениваемой по стойкости к катодному отслаиванию, от приведенного параметра кислотности для металл-полимерных систем на основе эпоксидных композиций, полиолефинов, модельных резиновых смесей.

6. Полученные результаты дают возможность прогнозировать эффективность адгезионного взаимодействия в металл-полимерных системах. На основе кислотно-основного подхода разработаны оптимизированные рецептуры эпоксидных, полиолефиновых и каучуковых композиций с наилучшей адгезионной способностью к различным металлам (отсутствие дефекта после выдержки в условиях катодной поляризации). Осуществлена практическая реализация результатов работы. Предложены оптимизированные рецептуры адгезионных композиций, которые успешно прошли лабораторные испытания на ООО «Новатэк-полимер» (г.Новокуйбышевск), ООО «Тургай» (г. Казань), ТЭЦ-3 (г.Казань). На Бугульминском механическом заводе успешно проведены испытания полиолефинового адгезива для двухслойного заводского покрытия стальных труб, рецептура которого оптимизирована с использованием кислотно-основного подхода.

7. На основе сравнительного анализа существующих методов определения кислотно-основных характеристик для твердых гладких полимерных поверхностей выбраны методы смачивания - Бергер и ван Осса-Чодери-Гуда. Сопоставление кислотных и основных свойств эпоксидных и полиолефиновых поверхностей, полученных обоими методами, показало, что метод Бергер предоставляет более доступную в практическом отношении информацию для создания адгезионных соединений с высокими прочностными свойствами.

8. Проведено существенное упрощение нелинейной системы уравнений в рамках метода ван Осса-Чодери-Гуда, используемой для вычисления кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии полимеров. С помощью скорректированных составляющих и параметров свободной поверхностной энергии тестовых жидкостей проведена апробация метода ван Осса-Чодери-Гуда для полимеров, субстратов и полимерных композиционных материалов, подтвердившая работоспособность и применимость метода к исследованию кислотных и основных свойств полимеров.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях**

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения материалов диссертации

1. Старостина, И.А. Новый подход к определению кислотных и основных параметров свободной поверхностной энергии полимеров / И.А.Старостина, О.В.Стоянов, Н.В.Махрова, Р.Я.Дебердеев // Доклады АН. – 2011. Т.436. - №3. – С.343-345.
2. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия в адгезионных соединениях модифицированного полиэтилена с металлом / И.А.Старостина, Р.Р.Хасбиуллин, О.В.Стоянов, А.Е.Чалых // Журнал прикладной химии.- 2001.-Т.74.- №11.- С.1859-1862.
3. Кустовский, В.Я. Кислотно-основные взаимодействия и адгезионная способность в системе эпоксидное покрытие – металл / В.Я. Кустовский, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Журнал прикладной химии. -2006. -Т.79. - Вып.6. -С.940-943.
4. Starostina, I.A. The Role of Acid-Base Interactions in the Formation of Polymer-Metal Adhesive Joints / I.A. Starostina, E.V. Burdova, V.Ya. Kustovskii, O.V. Stoyanov // Polymer Science Series C. -2007. -Vol.49. -№2. P. 139-144.
5. Богданова, С.А. Некоторые поверхностные свойства чередующихся сополимеров этилена с монооксидом углерода / С.А.Богданова, О.Р.Шашкина, Г.П.Белов, О.Н.Гладков, И.А.Старостина, В.П. Барабанов // Высокомолек. соед. Сер.А.- 2004.- Т.46.- №10.- С.1-7.
6. Старостина, И.А. Развитие методов оценки поверхностных кислотно-основных свойств полимерных материалов / И.А.Старостина, О.В.Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. - 2010.- №4.- С.58-68.
7. Starostina, I. A. Interaction of adhesives in metal-polymer systems in acid-base approach / I. A. Starostina, R. M. Khuzakhanov, E. V. Burdova, E. K. Sechko O. V. Stoyanov // Polymer Science Series D.-2010. - V. 3.- № 1.- P.26-31.
8. Старостина, И.А. Влияние состава эпоксидных композиций на поверхностные энергетические, кислотно-основные и адгезионные характеристики покрытий / И.А. Старостина, В.Я. Кустовский, Р.М. Гарипов, Р.М. Хузаханов, О.В. Стоянов // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2006. - №8. - С.34-39.
9. Старостина, И.А. Связь приведенного параметра кислотности с адгезионными свойствами эпоксидных покрытий / И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Р.М. Гарипов, А.И. Загидуллин, В.Я. Кустовский, Н.И. Кольцов, М.В. Кузьмин, Д.М.Трофимов, В.Г.Петров // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2007. - №5. - С. 32-37
10. Starostina, I. A. The Role of Primary Aromatic Amines in Adhesion in Polyethylene-Steel Systems / I.A. Starostina, O.V.Stoyanov, S.A.Bogdanova,

- R.Ya.Deberdeev, V.V.Kurnosov, G.E.Zaikov // *Polymers & Polymer Composites*. -1998.- V.6.-№8.- P.523-533.
11. Гарипов, Р.М. Влияние кремнийсодержащего амина на свойства эпоксидных покрытий / Р.М.Гарипов, М.В.Колпакова, А.И.Загидуллин, И.А.Старостина, О.В.Стоянов // *Лакокрасочные материалы и их применение*. - 2007. -№7-8. - С. 33-36.
 12. Starostina, I. A. Studies on the Surface Properties and the Adhesion to Metal of Polyethylene Coatings Modified with Primary Aromatic Amines /I.A.Starostina, O.V.Stoyanov, S.A.Bogdanova, R.Ja.Deberdeev, V.V. Kurnosov, G.E.Zaikov // *J. of Applied Polymer Science*. 2001.- V.79.-P 388-397.
 13. Старостина, И.А. Оценка кислотного и основного параметров свободной поверхностной энергии полимерных материалов / И.А.Старостина, О.В.Стоянов, Н.В.Махрова, Д.А.Нгуен // *Вестник Казанского технологического университета*.-2010.- №8.-С.427-429.
 14. Starostina, I. A. Acid-Base Interactions at the Modified Polyethylene-Metal Interface /I. A. Starostina, R. R. Khasbiullin, O. V. Stoyanov, A. E. Chalykh // *Russian Journal of Applied Chemistry*.- 2001.- V. 74.-№11.-P.1920-1923.
 15. Zav'yalova, N. B. Thermodynamic state parameters of a system as a prognostic factor of strength properties of composites with different natures of a surface/ N. B. Zav'yalova, V. F. Stroganov, I. V. Stroganov, O. V. Stoyanov, I. A. Starostina, R. F. Shayakhmetov // *Polymer Science Series D*.-2008.- V.1.- № 2.-P. 75-78.
 16. Старостина, И.А. Влияние кислотно-основных свойств металлов, полимеров и полимерных композиционных материалов на адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, Е.К. Сечко, Р.М. Хузаханов, О.В.Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2009. №3. – С. 85-95.
 17. Стоянов, О.В. Изменения в химическом строении полиэтиленовых покрытий, сформированных в присутствии первичного ароматического амина / О.В.Стоянов, И.А.Старостина, В.В.Курносков, Р.Я.Дебердеев // *Журнал прикладной химии*. - 1998.- №11.- С.1871-1874.
 18. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия и прочность адгезионного соединения в системе полиэтилен-бутилкаучуковый адгезив / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, Р.К. Хайруллин, О.В. Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. -2005. -№2. -С.122-125.
 19. Хайруллин, Р.К. Кислотно-основные свойства адгезионных добавок и их влияние на прочность крепления резиновых смесей к корду / Р.К. Хайруллин, И.А.Старостина, Р.С.Ильясов, Ц.Б.Портной, С.И. Вольфсон, Е.В. Бурдова, О.В.Стоянов // *Вестник Казанского технологического университета*. - 2005. -№2. часть 2. –С.107-115.
 20. Starostina, I. A. IR-Study of Polyethylene and Primary Aromatic Amines Interaction / I.A.Starostina, R.Ya.Deberdeev, A.B.Remizov, V.V. Kurnosov, G.E.Zaikov, O.V.Stoyanov // *Oxidation Communications*. - 1999.- V.22.- №2.- P.171-177.

21. Kustovskii, V. Ya. Acid-base interactions and adhesion capacity in the system constituted by an epoxy coating and a metal / V. Ya. Kustovskii, I. A. Starostina, O. V. Stoyanov // Russian Journal of Applied Chemistry.- 2006.-V. 79.- № 6.- P.930-933.
22. Строганов, В.Ф. Эпоксиполимерные адгезионные праймеры в антикоррозионной изоляции трубопроводов / В.Ф.Строганов, И.В.Строганов, А.С.Ахметчин, О.В.Стойанов, И.А.Старостина // Известия Казанского архитектурно-строительного университета. 2010.- №1. -С.342-346.
23. Starostina, I. A. A New Approach to Determination of the Acid and Base Parameters of the Surface Free Energy of Polymers / I. A. Starostina, O. V. Stoyanov, N. V. Makhrova, and R. Ya. Deberdeev // Doklady Physical Chemistry. 2011. V. 436. Part 1.- P. 8-9.
24. Сечко, Е.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 1. / Е. В. Сечко, Р. М. Хузаханов, Л. Ф. Стоянова, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. -2011. - №1. -С.12-15.
25. Сечко, Е.В. Влияние коллоидной структуры полимерной смеси на адгезионную прочность полиолефиновых композиций. Часть 2. / Е. В. Сечко, Р. М. Хузаханов, Л. Ф. Стоянова, И. А. Старостина, О. В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. -2011. - №2. -С.14-20.
26. Алеева, Я.И. Кислотно-основные и адгезионные свойства эпоксидных покрытий, отвержденных комплексными соединениями на основе кислот Льюиса и три(галоген)алкил-фосфатов/ Я.И.Алеева, И.А.Старостина, О.В.Стойанов, Е.Г.Зиновьева, В.А.Ефимов, Н.И.Кольцов // Вестник Казанского технологического университета. -2008. -№6. ч.1. -С.179-185.
27. Стоянов, О.В. Современные возможности оценки кислотно-основных свойств полимерных покрытий. Обзор методов и практические приложения / О.В. Стоянов, И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, Я.И. Алеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. №5. – С.13-20.

Статьи, монографии, материалы конференций, патенты

28. Старостина, И.А. Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металл-полимерных системах/И.А.Старостина, О.В.Стойанов // Монография / - КГТУ. Казань.- 2010.-195 с.
29. Старостина, И.А. Влияние состава эпоксидной грунтовки на ее кислотно-основные и адгезионные свойства / И.А. Старостина, О.В. Стоянов, Р.М. Гагипов, В.Я. Кустовский // Вестник Казанского технологического университета. -2006. -№1. -С.140-145.
30. Старостина, И.А. Модификация полиэтилена веществами полифункционального действия / И.А.Старостина, О.В.Стойанов, Р.Р.Хузаханов, В.В.Курносков, Р.Я.Дебердеев. // Вестник Казанского технологического университета. Приложение.- 2001.-С.259-271.

31. Завьялова, Н.Б. Термодинамические параметры состояния системы как фактор прогнозирования прочностных свойств композиционных материалов с различной природой поверхности / Н.Б.Завьялова, В.Ф.Строганов, И.В.,Строганов, О.В. Стоянов, И.А.Старостина, Р.Ф.Шаяхметов // Клеи. Герметики. Технологии. 2007. -№11. -С.20-29.
32. Старостина, И.А. Роль кислотно-основных взаимодействий в формировании адгезионных соединений полимеров с металлами / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, В.Я. Кустовский, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. - 2005. - №10. -С.16-21.
33. Кустовский, В.Я. Влияние кислотно-основных взаимодействий на формирование адгезионных соединений эпоксидных композиций с металлами / В.Я. Кустовский, И.А. Старостина, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. -2005. -№12. -С.2-4.
34. Старостина, И.А. Адгезионное взаимодействие в металл-полимерных системах с точки зрения кислотно-основного подхода / И.А. Старостина, Р.М. Хузаханов, Е.В. Бурдова, Е.К. Сечко, О.В. Стоянов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. - №7 –С. 11-18.
35. Старостина, И.А. Роль кислотно-основных взаимодействий в обеспечении адгезионной прочности резины и металлокорда. / Старостина И.А., Портной Ц.Б. Бурдова Е.В. Хайруллин Р.К. Вольфсон С.И. Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 6.-С. 9-11.
36. Хайруллин, Р.К. Исследование адгезии компонентов комбинированной адгезионной ленты в нахлесте с точки зрения кислотно-основного взаимодействия./ Хайруллин Р.К., Бурдова Е.В., Старостина И.А., Стоянов О.В. // Клеи. Герметики. Технологии. 2006.- № 6 -С.28-30.
37. Каримов, А.Х. К определению свободной поверхностной энергии металлов и влияние на нее ультразвукового ударного воздействия / А.Х.Каримов, М.М.Ганиев, И.А.Старостина, Н.В.Махрова // Вестник Казанского технического университета.-2010.-№3(59). -С.50-53.
38. Старостина, И.А. Количественная характеристика кислотно-основных свойств полимерных покрытий в адгезионных соединениях / И.А. Старостина, Е.В. Бурдова, В.Б. Курносов, О.В. Стоянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. - 2008. - №6. –С. 16-20.
39. Бурдова, Е.В. Измерение поверхностно-энергетических характеристик синтетических каучуков и их модификаторов / Е.В. Бурдова, И.А.Старостина, Е.С. Нефедьев, В.Я. Кустовский, А.В.Чернов, А.Е. Заикин, О.В. Стоянов // «Структура и динамика молекулярных систем». Сб. статей. - М., 2004. -Вып.11. -С.150-153.
40. Кустовский, В.Я. Поверхностно-энергетические характеристики и параметры кислотности трехслойных антикоррозионных покрытий /В.Я. Кустовский, И.А. Старостина, Р.М. Хузаханов, О.В. Стоянов //Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. – Москва - Йошкар-Ола – Уфа.- 2004. - Вып.11. -С.465-468.

41. Алеева, Я.И. Влияние природы отвердителя на поверхностные и адгезионные характеристики эпоксидных покрытий на металле/ Я.И.Алеева, И.А.Старостина, О.В.Стоянов// Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. – Москва - Йошкар-Ола – Уфа.- 2008. –Ч.3. -С.215-218.
42. Полимерная порошковая композиция для покрытий. Патент на изобретение. - 2002. - № 2186079 Старостина И.А., Стоянов О.В., Чалых А.Е., Хасбиуллин Р.Р., Дебердеев Р.Я.
43. Богданова, С.А.Определение свободной поверхностной энергии твердых тел (мет. указания) / С.А. Богданова, И.А.Старостина, О.В. Стоянов, М.В.Потапова // РИО КГТУ.- Казань.- 1997.-12с.
44. Starostina, I.A. Acid-base interactions and their role in forecasting of polymer composites adhesion properties /I.A. Starostina, Y.I. Aleeva, E.V. Sechko, O.V. Stoyanov // in: Encyclopedia of Polymer Composites: Properties, Performance and Applications.: NY. Nova Publishers. - 2009.- P.681-704.
45. Bogdanova, S.A. Wetting of polyolefine low-energy surfaces with nonionic surfactants XII /Bogdanova S.A., Shashkina O.R., I.A. Starostina, Stoyanov O.V., Belov G.P. Междунар. конф. «Поверхностные силы. Дерягинские чтения».- Звенигород. 2002.- С.150.
46. Старостина, И.А. Кислотно-основные и энергетические характеристики органических и неорганических поверхностей / И.А. Старостина, С.А.Богданова, О.В.Стоянов. 17-й Менделеевский съезд по общей и прикладной химии «Достижения и перспективы химической науки»- Казань.- 2003.-стенд.доклады (Л-Я).- С.282.
47. Старостина, И.А. Acid-based Interaction in the polyethylene-steel systems / И.А.Старостина, О.В.Стоянов, А.Е.Чалых, Р.Р.Хасбиуллин. // Междунар.конф. "Металлоорганические соединения –материалы будущего тысячелетия" - Ниж. Новгород.- 2000.- С.146.
48. Шашкина, О.Р. Свободная поверхностная энергия и кислотно-основные свойства сополимеров этилена и монооксидов углерода / Шашкина О.Р., Богданова С.А., Белов Г.П., Голодков О.Н., Старостина И.А., Барабанов В.П. // II Всероссийский Каргинский симпозиум «Химия и физика полимеров в начале 21 века».- Черноголовка. - 2000. - С.84.
49. Старостина, И.А. Регулирование межфазных (кислотно-основных) взаимодействий в системах полиэтилен-металл с помощью модифицирующих добавок полифункционального действия / И.А.Старостина, О.В.Стоянов, Р.Я.Дебердеев, Н.А.Мукменева // Междунар.конф. "Фундаментальные проблемы науки о полимерах"- М.-1997.- С.74.

Соискатель



И.А.Старостина

Заказ № 185

Тираж 120 экз

